

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90031

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 236/18	MPG			
C 04 B 24/26	Z			
C 08 F 2/30	MBR			
	MBY			
C 08 L 11/02	LAZ			

審査請求 有 請求項の数13 FD (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-133333

(71)出願人 594131429

エニケム・エラストメール・フランス・ソ
シエテ・アノニム
フランス国92411クールブボワ、リュ・
ド・ラブルーポワール、11

(22)出願日 平成3年(1991)5月10日

(72)発明者 フランソワ・ソートレイ

フランス国シャン・スュール・ドック、
シャンピラージュ、リュ・ド・ラ・トゥー
ル(番地なし)

(31)優先権主張番号 90-05886

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(32)優先日 1990年5月11日

(33)優先権主張国 フランス(F R)

(54)【発明の名称】 ポリクロロブレンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 接着剤を製造するために使用する。

【構成】 非カルボキシリオン性界面活性剤及び少な
くとも3単位のHLB数の差がある2種類の非イオン性
界面活性剤から成る乳化系の存在下、水性乳濁液中でク
ロロブレンを重合させる方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳化系が (a) 少なくとも 1 種類の非カルボキシリオン性界面活性剤及び (b) 3 単位以上の値だけ HLB 数がお互いに異なる少なくとも 2 種類の非イオン性界面活性剤からなる、フリーラジカル開始剤及び乳化剤の存在下で、クロロブレンを 50 重量%までの 1 種類以上の他の共重合性単量体と水性乳濁液中で重合させることによる、ポリクロロブレンラテックスを製造するための方法。

【請求項 2】 前記乳化系が、単量体 100 重量部につき、非カルボキシリオン性界面活性剤 (a) 1~3 重量部、及び少なくとも 3 単位異なる HLB 数を有する 2 種類の非イオン性界面活性剤 (b) の全量で 1~3 重量部からなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記界面活性剤 (a) が硫酸又はリン酸から得られるアルカリ金属又はアンモニウム塩から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 前記界面活性剤 (a) が C₈ ~ C₂₅ のアルキル硫酸塩及びアルキルスルホン酸塩から選択される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記 2 種類の界面活性剤 (b) の間の HLB 数の差が 4 単位より大きい請求項 1~2 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 一方の非イオン性界面活性剤が親水性であり、一方の非イオン性界面活性剤が親油性である請求項 1~5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 前記イオン性界面活性剤及び 2 種類の前記非イオン性界面活性剤の 1 つが 1 つの分子から成る請求項 1~6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 クロロブレンと共に重合性の前記単量体が、α, β-不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸から選択される請求項 1~7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 前記共重合性単量体がメタクリル酸である請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 アルキルアクリル酸塩 (アルキルメタクリル酸塩) がアルキル基に 1~6 個の炭素原子を含む請求項 1~9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 前記乳濁液が単量体の重量に対して水を 50~95% 含有する請求項 1~10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】 前記重合が転化度が少なくとも 95% になるまで続けられる請求項 1~11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】 請求項 1~12 のいずれかに従う方法により得られるクロロブレン重合体ラテックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カルボン酸石鹼を含有しない乳化系の存在下、水性乳濁液中で適当な単量体とクロロブレンをフリーラジカル重合させるか又はクロロ

ブレンを共重合をさせるための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の方法において、クロロブレン重合体は、乳化剤の存在下で乳化重合により生成される。アルカリ溶媒中で重合が実施される場合、一般に乳化剤はロジンのアルカリ金属塩を含む。

【0003】 しかしながら、ある分野の用途、例えば溶媒との接着剤の配合などにおいて、多過ぎる量のロジンの存在は、金属酸化物の存在下では相の分離を起こしがちになり、それ故に所望されない。酸溶媒中での重合が必要な場合、例えばクロロブレンを不飽和カルボン酸と共に重合するために、ロジンを使用することは、相当する樹脂酸の pKa のために不可能である。従って、他のイオン性界面活性剤、例えば硫酸基又はスルホン酸基を含むものなどを利用しなければならない。

【0004】 仏国特許公開第 2333818 号は、単量体 100 重量部につき、もし必要ならば非イオン性乳化剤 0.5~6 重量% と一緒に、イオン性乳化剤 3~6 重量部を使用する濃縮ポリクロロブレンラテックスの製造方法を提供する。これらの比較的高いスルホン酸塩又は硫酸塩の種類のイオン性乳化剤の割合は、いくつかの欠点がある。重合の間、発熱反応を制御することが困難であり、生じた熱は重合装置の熱伝達能力を越え得る。水相において、単量体濃度がより高くなるほど、反応の制御がより困難になる。現在は様々な用途のために、高い固体含有量、好ましくは少なくとも 55% を有する有効なラテックスが所望されている。

【0005】 公知の方法において、非イオン性剤の同時添加は、乳濁液の補助安定化及びゲル化点の低下を可能にする。しかしながら前記の文献によれば、イオン性乳化剤の量は、重合性単量体の 3% より低い割合まで低くはなり得ない。更に非イオン性化合物の多量の使用は、反応速度に対して及び粒子径分布の制御に対して悪い結果を与える。

【0006】 硫酸塩又はスルホン酸塩の種類のイオン性乳化剤を高い割合で使用する他の欠点は、重合体を単離するために、生じたラテックスを低い温度によって不安定にすることが困難又は不可能でさえある事実にある。

【0007】 他方で、多価金属イオンの存在下でコロイド安定性を欠くために、この状態におけるラテックスの使用は、ある場合において邪魔になり得る。ある分野の用途 (例えば、再凝集、含浸又は水性接着剤の配合など) において、配合物中に存在し得るイオン (例えば Ca²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ 又はその他) の存在下で、ラテックスが早期に凝固しないことが所望される。

【0008】 仏国特許公開第 2231725 号又はカナダ国特許第 1031489 号は、ラテックス基剤の組成物に存在する、電解質又は酸化亜鉛等の他の化合物を添加する間に、ポリクロロブレンラテックスが凝固されずに得られる方法を記載している。この方法によれば、ク

クロロブレンはポリビニルアルコールの存在下で、カルボン酸石鹼なしに乳濁液中で重合される。得られたラテックスは、コロイドの加水分解の結果として貯蔵安定性を欠く。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の欠点を克服することにある。より具体的には、本発明の目的は、カルボン酸石鹼の不存在下でクロロブレンを重合するための方法を提供し、貯蔵中に安定であり且つ多価金属イオンに対して抵抗性のあるラテックスを得ることを可能にすることにある。

【0010】本発明の他の目的は、高い固体含有量を有するラテックスを得ることを可能にする方法を提供することにある。更に本発明の他の目的は、カルボン酸石鹼の不存在下でクロロブレンを重合するための方法を提供し、低温法により不安定化され得るラテックスを得ることを可能にすることにある。本発明のより具体的な目的は、官能基、特にカルボキシル基を含有する、貯蔵中に安定であり多価金属イオンに対して抵抗性のあるクロロブレン共重合体ラテックスを提供することにある。

【0011】

【発明を解決するための手段】本発明によると、フリーラジカル開始剤及び乳化剤の存在下で、クロロブレン又はクロロブレンの混合物を、50重量%までの他の共重合性単量体と水性乳濁液中で重合することによる、ポリクロロブレンラテックスを製造するための方法は、乳化系が(a)少なくとも1種類の非カルボキシルイオン性界面活性剤及び(b)3単位以上の数だけHLB数がお互いに異なる少なくとも2種類の非イオン性界面活性剤からなることを特徴とする。

【0012】製造方法の実施において、クロロブレンは、それ自身か又はクロロブレンと共に重合し得る1種類以上の50重量%までの単量体、例えばビニル-芳香族化合物（例えばスチレン、ビニルトルエン又はビニルナフタレン）、不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸【例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニル酢酸又は2-(カルボキシメチル)アクリル酸】、不飽和カルボン酸のエステル及びニトリル誘導体（特にアルキル基が1~6の炭素原子を有するアルキルアクリレート及びアルキルメタクリレート、アクリロニトリル又はメタクリロニトリル）、共役のジオレフイン（例えば1,3-ブタジエン、イソブレン、1-クロロブタジエン、2,3-ジクロロブタジエン又は2,3-ジメチルブタジエン）、そしてビニルエステル、エーテル及びケトン（例えば酢酸ビニル、メチルビニルエーテル又はメチルビニルケトン）との混合物として、重合され得る。

【0013】官能基を含むラテックス及びゴムを得るために本発明の好ましい形において、クロロブレンは、單量体に対して10重量%までになり得る量の α 、 β -不

飽和カルボン酸と共に重合される。用語「単量体」は、クロロブレン、カルボン酸及び適当ならば他の遊離カルボキシル基を含まない不飽和単量体（例えば前記で挙げられた物）の全体を示す。より具体的には、アクリル酸及びメタクリル酸は、好ましくは1~5重量%、更に好ましくは1.5~2.5重量%の量である。他の単量体として、より具体的には、アクリル及びメタクリルエステル、特にメチルメタクリレートが挙げられる。

【0014】イオン性界面活性剤の存在は、本質的に乳濁液の物理化学的安定性のためである。この界面活性剤が陰イオン性であり酸に対して安定であることは都合が良い。非カルボキシル界面活性剤の例は、硫酸及びリン酸から得られるアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、例えばアルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、アルキルアリール硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アリールリン酸塩、アルキルアリールリン酸塩、アルコキシエチルスルホン酸塩又はアルコキシエチルリン酸塩のナトリウム、カリウム又はアンモニウムの塩などを含む。これらの界面活性剤のアルキル基は、通常は8~約25個の炭素原子を有する中鎖又は長鎖を有する基である。代表的な界面活性剤は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム又はパラフィンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム及びイセチオノ酸ナトリウムを含む。

【0015】本発明によれば、少なくとも3単位だけ異なるHLB数を有する少なくとも2種類の非イオン性界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤と組み合わせて使用される。HLB（親水性親油性バランス）数は知られているか又は、式 $HLB = E / 5$ （ここでEは親水性単位の重量%である）を使用して計算され得る。参考文献は、著書の「Encyclopedia of emulsion technology 第1巻-basic theory-、Paul BECHER著（1983年）217~220頁」に言及されうる。2つの非イオン性界面活性剤のHLB数の差は、好ましくは4単位より大きい。2つの界面活性剤は、親水性特性($HLB > 11$)又は親油性特性($HLB \leq 11$)であり得る。

【0016】本発明の良好な実施のため、多価イオンに敏感でない濃縮ラテックスを得るために、親油性界面活性剤及び親水性界面活性剤の使用をしばしば組み合わせて選ぶ。

【0017】非イオン性界面活性剤の選択のために、参考文献は、例えば著書の「Surfactant Science Series 第19巻 John CROSSE著（1987年）3~28頁」に言及され得る。

代表的な例として以下が挙げられる：ポリオキシエチレ

ン化モノー、ジー及びトリーアルキルフェノール（特に例えば、オクチルフェノールポリグリコールエーテル、ノニルフェノールポリグリコールエーテル、ジノニルフェノールポリグリコールエーテル、トリイソブチルフェノールポリグリコールエーテル及びドデシルフェノールポリグリコールエーテルなど）、ポリオキシエチル化及び／又はポリオキシプロピル化アルコール（特に、ポリオキシエチル化脂肪アルコール）、カルボン酸のポリオキシエチレン化及び／又はポリオキシプロピレン化エステル（特に脂肪酸エステル、例えばポリオキシエチレンラウリン酸塩、ステアリン酸塩又はオレイン酸塩）、ポリオキシエチレン化モノグリセリド及びジグリセリド、ポリオキシエチレン化及び／又はポリオキシプロピレン化脂肪酸アルキルアミド、ソルビタンエステル又はポリオキシエチレンソルビタンエステル（特に、ソルビタンモノラウリン酸塩又はポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸塩）、及びエチレンオキシド／プロピレンオキシドプロック共重合体。

【0018】使用される乳化剤の量は、乳濁液の選択された系及び性質及び単量体の濃度の関数である重合中の乳濁液の安定度及び粘度に支配される。

【0019】イオン性界面活性剤の量は、好ましくは単量体100重量部につき、1～3重量部、より好ましくは1.8～2.8重量部そして更に好ましくは1.8～2.2重量部である。非イオン性界面活性剤は、1/3～3/1の範囲の重量比に従って、単量体100重量部につき全量で1～3重量部が使用される。ここで低温度の不安定性が求められる場合、比は、より親有機性の界面活性剤の方向にシフトされるであろう。逆に、この形成においてラテックスを使用する場合、比は、より親水性の界面活性剤の方向にシフトされるであろう。

【0020】ここまで、3つの異なる分子に相当する3つの界面活性剤を組み合わせた使用が記載されている。明らかに、当業者は、イオン性界面活性剤と2種類の非イオン性界面活性剤の1つと、2つの官能基を組み合わせた1つの分子に置換できることを知っている。

【0021】例えば、オキシエチレン12分子を含むラウリルアルコール【例えば、STEPAN Europe社製のPolystep B23（商品名）】を使用することが可能である。

【0022】それ故に、本発明の製造方法は、別形に従う、イオン性界面活性剤と2種類の非イオン性界面活性剤の1つと同じ1つの分子から成るイオン性界面活性剤及び2種類の非イオン性界面活性剤の1つを使用することも意図される。

【0023】全量（イオン性界面活性剤+非イオン性界面活性剤）は、単量体100重量部につき、好ましくは3～6重量部、更に好ましくは3.5～5重量部である。

【0024】重合は、フリーラジカル開始剤及び連鎖移

動剤及び／又は硫黄元素の存在下で、従来の方法で連続的又は不連続的に実施される。乳濁液中に存在する単量体の濃度は、乳濁液の全重量の30～70重量%の範囲になり得る。高い固体含有量のラテックスの生産のために、単量体100重量部につき水が50～95重量部使用される。

【0025】使用されるフリーラジカル開始剤は、通例有機又は無機のペルオキシド又は酸化還元系である。連鎖移動剤又は改質剤は、ヨードホルム、アルキルキサントゲンニ硫化物、アルキルメルカプタン又は他の硫黄含有有機化合物から選択され得る。

【0026】本発明の好ましい実施のために、分散剤、例えばホルムアルデヒド及びナフタレンスルホン酸の縮合化合物などの存在は、必ずしも必要でない。しかしながら重合の前、間又は後に、少量を混合物に添加し得る。

【0027】重合温度は、好ましくは30～70℃の範囲内であり、より好ましくは40～60℃の範囲内である。重合を酸溶媒中で実施する場合、乳濁液のpHは、無機又は有機酸、例えば酢酸の助けを借りて所望される値に調整され得る。反応の間の発熱特性及びpH値の変動は、電解質の添加により、もし適切ならば制御され得る。

【0028】所望される転化度に到達した場合、通例の抑制剤の添加により重合が停止される。本発明の方法は、高い転化度（95%より高くなり得る）を達成することを可能にする。残留単量体の除去及び任意の酸化防止剤の添加の後に、ラテックスはこの形で貯蔵され得るか又は任意の方法、例えば冷却ドラム上の凝固、洗浄及び乾燥によりゴムが単離され得る。

【0029】本発明の乳化系の使用は、クロロブレン重合体の安定なラテックス、より詳細には、反応性基を含み、高い固体含有量を有し及び多価金属イオンに対して抵抗性があり且つ非常に広いpH範囲内で有効である利点を有するラテックスを調製することを可能にする。更にこの方法は、非イオン性界面活性剤の性質及び割合を変化させることにより粒子径分布を制御することを可能にする。これらのラテックス及びゴムの最も重要な用途の一つは、接着剤の製造である。カルボキシル基を含むポリクロロブレンラテックスは、例えば薄板をセルロース支持体、ポリウレタンフォームパネル又は発泡ポリスチレンパネル上に粘着させることに使用される。酸化亜鉛、酸化マグネシウム又は他の充填剤、例えばクレー、チヨークなどを含む配合物中に、不利なことなしに、ラテックスが均質混合され得る。

【0030】ラテックスはまた、セメントへの添加剤として、例えばセメントスラブの再凝集又は浮きスラブの製造などのために、建設業で有利に使用され得る。

【0031】任意の制限を意味することなく、以下の例が挙げられる。

【0032】

【実施例】すべての例において、部及び%は、他に指示されることがなければ重量により示される。

【0033】 Ca^{2+} イオンに対する安定度の測定：テストされるラテックス20gを150mlのビーカーに投入する。塩化カルシウムの10%水溶液を、ガラス棒で攪拌しながら、ラテックスに滴状で添加する。凝固が形成される前に中に注がれたml数を計測する。100ml注いだ後に凝固が始まらない場合、測定を中止する。

【0034】機械的安定度の測定：テストされるラテックスを水で稀釈して、固体の40重量%の濃度にする。稀釈されたラテックス200mlを、HAMILTON（商品名）の攪拌されている容器中に投入する。消泡剤5gを添加し、そしてラテックスを30分間に渡り10,000回転/分で攪拌する。次に前もって計量され*

*た100-メッシュの篩でろ過する。ろ過後に、篩を140°Cで30分間に渡り乾燥し、次に計量する。結果はラテックス100g当たりの乾燥残留物の重量%で表す。

【0035】貯蔵安定度：もし、周囲温度で6か月間の貯蔵の後に、不安定化が全く観察されなかった場合は「優秀」であり、もし3か月間の貯蔵の後に不安定化が全く観察されなかった場合は「良」と判断する。

【0036】固体含有量：ラテックスの固体含有量は、145°Cの真空オープン中で、予め計量された試料から水及び他の揮発物を除去することにより測定する。固体含有量は、初めの試料の重量に対して%で表す。

【0037】例1

【0038】

【表1】

	<u>重量部</u>
クロロブレン	9.8
メタクリル酸	2
軟水	6.5
n-ドデシルメルカプタン	0.2
第2-n-アルカンスルホン酸塩の	
EMUL SOGEN EP (商品名) - HOECHST社製	2
ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン／	
ポリオキシエチレンブロック重合体 (HLB=2.7) の	
PLURONIC 3100 (商品名) - BASF社製	1.25
ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン／	
ポリオキシエチレンブロック重合体 (HLB=8.3) の	
PLURONIC 6400 (商品名) - BASF社製	1.25

【0039】ペルオキシ二硫酸ナトリウムの4%水溶液

から成る開始剤の送出量を適当な値に調整して、重合を、窒素雰囲気下、45°C、pH3で実施する。

【0040】ブチルカテコール0.01重量部及びフェノチアジン0.003重量部を含むクロロブレン乳濁液を添加することにより、重合を99%の転化度で停止させる。

【0041】次に、残留单量体を、蒸気中で飛沫同伴により除去する。ストリップされたラテックスは、61%の固体含有量且つ150nmの平均粒子径を有する。

【0042】ラテックスの安定度を前記のように測定す※

30 - 機械的安定度 pH 3で乾燥残留物 0.5%

pH 7で乾燥残留物 0%

pH 12で乾燥残留物 0%

- Ca^{2+} イオンに対する安定度 > 100ml (凝集せず)

- 貯蔵安定度：優秀

【0043】例2

【0044】

【表2】

	<u>重量部</u>
クロロブレン	7.9
メタクリル酸	1
メチルメタクリレート	2.0
軟水	9.5
n-ドデシルメルカプタン	0.2
第2-n-アルカンスルホン酸塩	
[EMUL SOGEN EP (商品名) - HOECHST社製] EO (HLB=8) [SAPOPENAT TO 40 (商品名) - HOECHST社製] を4mol含有する	2.5
トリプチルフェノールグリコールエ-50%ル	1.25

EO (HLB=17) [SAPOGENAT T300 (商品名)
-HOECHST社製]を30mol含有する

トリプチルフェノールポリグリコールエーテル

1.25

【0045】ペルオキシニ硫酸ナトリウムの4%水溶液
から成る開始剤の送出量を制御して、重合を、窒素雰囲
気下、45℃で実施する。乳濁液のpHは2.2であ
る。

【0046】t-ブチルカテコール0.01重量部及び
フェノチアジン0.03重量部を含む乳濁液を添加する
ことにより重合を99.8%の転化度で停止させる。N
aOH溶液を使用して乳濁液をpH7にし、そして次
に、残留单量体を、蒸気中で飛沫同伴により除去する。

【0047】最終ラテックスは、53%の固体含有量且*

*つ125nmの平均粒子径を有する。

【0048】

-機械的安定度 pH 7で 残留物0.1%

pH12で 残留物 0%

-Ca²⁺イオンに対する安定度>100ml (凝集せ
ず)

-貯蔵安定度=優秀

【0049】例3

【0050】

【表3】

	重量部
クロロブレン	100
軟水	100
n-ドデシルメルカプタン	0.15
第2-n-アルカンスルホン酸塩	
[EMULSOGEN EP (商品名)-HOECHST社製]	2
EO (HLB=8) [SAPOGENAT TO40 (商品名) -HOECHST社製]を4mol含有する	
トリプチルフェノールポリグリコールエーテル	1.5
EO (HLB=17) [SAPOGENAT T300 (商品名) -HOECHST社製]を30mol含有する	
トリプチルフェノールポリグリコールエーテル	1.5

【0051】例1に記載された手順に従って重合を実施
する。

【0052】重合を80%の転化度で停止させる。

【0053】重合時間: 5時間。反応の間に凝集を形成
せず。ジャケットと反応容器の間に観察された最大温度
差は4℃である。

【0054】得られたラテックスの固体含有量は、41%
であり、145nmの平均粒子径を有する。

【0055】

-機械的安定度 pH 7で 残留物0.6%
-カルシウムイオンに対する安定度>100ml

【0056】例4~34

【0057】重合の全てを、例1のように実施する。

【0058】本発明に従う、例4~26をそれらの結果
と共に表4~7に示す。

【0059】例27~34(表8)は比較例である。例
27~30は、反応の発熱特性、重合中の乳濁液の安
定度及び得られたラテックスの機械的安定度及びカルシウム

※マイオノンに対する安定度に及ぼす、単独の界面活性剤と
して使用されるスルホン酸塩の量の効果を示す。例31
~34は、スルホン酸塩2部と、单一の非イオン性親水
性化合物又は親油性化合物か又は近いHLB数の二種類の
非イオン性化合物のどれかとの組合せを例示する。重
合中の乳濁液の安定度は、まだ不十分であり且つ反応の
初めに実質上抑制があることがわかる(例32~3
4)。非イオン性化合物が親油性の場合(例32)、得
られたラテックスは機械的安定度がなく、そして粒子径
が大きく且つ制御できない。

【0060】例6、8及び23のポリクロロブレンを、
pH=7にしたラテックスを-20℃に冷却されたドラ
ム上で凝集させることにより単離する。得られたフィル
ムを洗浄及び乾燥する。ラテックスの凝集の間の挙動は
良好である。

【0061】

【表4】

表 4

例	4	5	6	7	8	9	10
クロロブレン メタクリル酸 軽水 ノードデシルメルカプタン 第2-ヒドロアルカンスルホン酸塩 トリブチルフェノールポリグリコールエーテル (HLB=8) トリブチルフェノールポリグリコールエーテル (HLB=17)	98.2 94.9 0.2 1.6 2 1	98.2 94.0 0.2 1.8 2 1	98.2 94.2 0.2 2 2 1	98.2 94.2 0.2 2.5 2 1	98.2 94.2 0.2 2.5 2 1	97.3 94.2 0.2 2 2 1.25	95.5 94.2 0.2 2 2 1.25
転化度 (%) 最終固体含有量 (%) 重合時間 (h) 重合の間に形成される凝集体重量 (g) 粒子径 (nm) 機械的安定度 (%) pH = 7 Ca ²⁺ イオンに対する安定度 (m l) 耐候安定度	98.9 51.4 9 0 185 4 0 >100 優秀	99.5 50.8 8 0 150 0.7 0 >100 優秀	97.2 50.9 8 0 150 0 0 >100 優秀	99.7 53.2 6 0 125 0 0 >100 優秀	99.7 54.7 7 0 175 0.08 0 >100 優秀	99.8 51.3 9 0 160 0 0 >100 優秀	97.0 49.5 7 0 120 0 0 >100 優秀

【表5】

- (1) EMULSOGEN EP (商品名) - HOECHST社製
 (2) SAPOGENAT T040 (商品名) - HOECHST社製
 (3) SAPOGENAT T300 (商品名) - HOECHST社製

表 5 非イオン性化合物の割合の変化

(1) EMULSOGEN EP (商品名) - HOECHST社製
 (2) PLURONIC 6400 (商品名) - BASF社製
 (3) PLURONIC 3100 (商品名) - BASF社製

[0063]

【表6】

表 6
非イオン性化合物の性質の変化

例	16	17	18	19	20	21	22
クロロブレン メタクリル酸 転水	98.2 94.2	98.2 94.2	98.2 94.2	98.2 94.2	98.2 94.2	97.2 65.2	98.2 65.2
ヒドデシルメルカバタン 第2-ヒドアルカンスルホン酸塩	0.2 - 1.5 - 1.5 - 1.5 -	0.2 2 1.5 - 1.5 - 1.5 -	0.2 2 1.5 - 1.5 - 1.5 -	0.2 2 1.5 - 1.5 - 1.5 -	0.2 2 1.5 - 1.5 - 1.5 -	0.2 2 - - - - - -	0.2 2 - - - - - -
(HLB=4, 7) (HLB=8) (HLB=13, 5) (HLB=17) (HLB=17) (HLB=18)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)
転化度 (%) 最終固体含有量 (%) 重合時間 (h) 重合子径 (nm) 機械的安定度 (%) pH = 7 Ca ²⁺ イオンに対する安定度 (m l) 貯蔵安定度	98.4 49.2 5 0 0.05 >100 優秀	99.0 44.0 7 0 0.03 >100 優秀	97.7 46.7 5 0 0.08 >100 優秀	99.8 49.0 5.5 0 0.06 >100 優秀	99.7 49.5 5 0 0.04 >100 優秀	97.8 58.0 6 0 0.04 >100 優秀	98.0 58.9 13 0 0.1 >100 優秀

【表 7】

- (1) EMULSOGEN EP (商品名) -HOECHST社製
 (2) DISPONIL 100 (商品名) -SIDOBRE SINNOVA社製
 (3) SAPOGENAT T040 A (商品名) -HOECHST社製
 (4) DISPONIL SMS 120 (商品名) -SIDOBRE SINNOVA社製
 (5) SAPOGENAT T300 (商品名) -HOECHST社製
 (6) SINNOPAL NP 307 (商品名) -SIDOBRE SINNOVA社製
 (7) SINNOPAL OP 407 (商品名) -SIDOBRE SINNOVA社製

表 7
水量の変化

例	23	24	25	26
クロロブレン	98	98	98	98
メタクリル酸	2	2	2	2
軟水	94	70	60	55
n-ドデシルメルカプタン	0.2	0.2	0.2	0.2
第2-n-アルカンスルホン酸塩	(1) 2	(2) 2	(2) 2	(2) 2
トリブチルフェノールポリグリコールエーテル (H L B = 8)	1.4	1.4	1.4	1.4
トリブチルフェノールポリグリコールエーテル (H L B = 17)	(3) 0.7	(3) 0.7	(3) 0.7	(3) 0.7
転化度 (%)				
最終固体含有量 (%)	95.8	95.2	95.5	97.5
重合時間 (h)	48.5	55.0	58.8	61.4
重合の間に形成される凝集体重量 (g)	9	13	14	13
粒子径 (nm)	0	0	0	0
機械的安定度 (%) pH = 3	192	200	210	220
pH = 7	1.5	0.7	1.5	2
pH = 12	0.12	0.10	0.10	0.15
Ca ²⁺ イオンに対する安定度 (ml)	>100	>100	>100	>100
貯蔵安定度	優秀	優秀	優秀	優秀

(1) EMULSOGEN EP (商品名) - HOECHST社製
 (2) SAPOGENAT T040 (商品名) - HOECHST社製
 (3) SAPOGENAT T300 (商品名) - HOECHST社製

[0065]

【表8】

表 8
比較例

例	27	28	29	30	31	32	33	34
クロロブレン	100	100	98	98	98	98	98	100
メタクリル酸	-	-	2	2	2	2	2	2
軟水	150	100	65	65	65	65	69	69
ヒドロデシルメルカプタンホン酸塩	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
第2-ヒドロアルカンスルホン酸塩	(1) 2	2	2	3	2	2	2	2
トリブチルフェノールポリグリコールエーテル (HLB=8)	(2)	-	-	-	-	-	-	-
PEO/PPO/PEOブロック重合体 (HLB=8.3)	(3)	-	-	-	-	-	-	-
トリブチルフェノールポリグリコールエーテル (HLB=1.7)	(4)	-	-	-	-	-	-	-
エトキシ化オクチルフェノール (HLB=1.8)	(5)	-	-	-	-	-	-	-
転化度 (%)	99.0	99.0	99.6	98.3	99.6	98.4	98.2	98.0
最終固体含有量 (%)	38.6	48.6	59.6	59.0	59.0	59.1	47.1	57.0
重合時間 (h)	13	10	13	12	16	15	14	12
重合時間の間に形成される凝集体重量 (g)	990	1250	500	100	45	55	60	60
粒子径 (nm)	112	115	250	108	178	300	215	190
機械的安定度 (%) pH=7	凝固 >100	凝固 >100	0.6	*	2.5	0.3	0.3	0.3
Ca ²⁺ ・イオンに対する安定度 (ml)	6	7	9	5	>100	>100	>100	>100
シヤケットと反応容器との間の最大温度差 (°C)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
抑制時間 (h)	6	7	9	17	10	9	7	9

(1) EMULSOGEN EP (商品名) -HOECHST社製
 (2) SAPOGENAT T040 (商品名) -HOECHST社製
 (3) PLURONIC 6400 (商品名) -BASF社製
 (4) SAPOGENAT T300 (商品名) -HOECHST社製
 (5) SINNOPAL OP407 (商品名) -SIDOBRE SINNOVA社製

* : ラテックスが発泡しそぎたのでこの特性を決定することは不可能だった

【手続補正書】

【提出日】平成3年8月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化系が(a)少なくとも1種類の非カルボキシルイオン性界面活性剤及び(b)3単位以上の値だけHLB数がお互いに異なる少なくとも2種類の非イオン性界面活性剤からなる、フリーラジカル開始剤及び乳化剤の存在下で、クロロブレンを50重量%までの1種類以上の他の共重合性单量体と水性乳濁液中で重合させることによる、ポリクロロブレンラテックスを製造するための方法。

【請求項2】 前記乳化系が、单量体100重量部につき、非カルボキシルイオン性界面活性剤(a)1~3重量部、及び少なくとも3単位異なるHLB数を有する2種類の非イオン性界面活性剤(b)の全量で1~3重量部からなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記界面活性剤(a)が硫酸又はリン酸から得られるアルカリ金属又はアンモニウム塩から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項4】 一方の非イオン性界面活性剤が親水性であり、一方の非イオン性界面活性剤が親油性である請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 前記イオン性界面活性剤及び2種類の前記非イオン性界面活性剤の1つが、1つの分子からなる請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 クロロブレンと共に重合性の前記单量体が、 α , β -不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸から選択される請求項1~5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 アルキル(メタ)アクリレートが、アルキル基に1~6個の炭素原子を含む請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 前記乳濁液が、单量体の重量に対して水を50~95%含有する請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 前記重合が、転化度が少なくとも95%になるまで続けられる請求項1~8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 請求項1に従う方法により得られるクロロブレン重合体ラテックス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】本発明の乳化系の使用は、クロロブレン重

合体の安定なラテックス、より詳細には、反応性基を含み、高い固体含有量を有し及び多価金属イオンに対して抵抗性があり且つ非常に広いpH範囲内で有効である利点を有するラテックスを調製することを可能にする。更にこの方法は、非イオン性界面活性剤の性質及び割合を変化させることにより粒子径分布を制御することを可能にする。これらのラテックス及びゴムの最も重要な用途の一つは、接着剤の製造である。カルボキシル基を含むポリクロロブレンラテックスは、例えば金属薄板をセルロース支持体、ポリウレタンフォームパネル又は発泡ボリスチレンパネル上に粘着させることに使用される。酸化亜鉛、酸化マグネシウム又は他の充填剤、例えばクレ一、チヨークなどを含む配合物中に、不利なことなしに、ラテックスが均質混合され得る。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】以下の例を挙げるが、何らの制限も意味しない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】

【実施例】すべての例において、部及び%は、特に断らない限り重量により示される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】Ca²⁺イオンに対する安定度の測定：テストされるラテックス20gを150mlのビーカーに投入する。塩化カルシウムの10%水溶液を、ガラス棒で攪拌しながら、ラテックスに滴状で添加する。凝固が形成される前に注がれたml数を計測する。100ml注いだ後に凝固が始まらない場合、測定を中止する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

機械的安定度の測定：テストされるラテックスを水で稀釀して、固体が40重量%の濃度にする。稀釀されたラテックス200mlを、HAMILTON(商品名)の攪拌されている容器中に投入する。消泡剤5gを添加

し、そしてラテックスを30分間に渡り10,000回転／分で攪拌する。次に前もって計量された100-メッシュの篩でろ過する。ろ過後に、篩を140℃で30分間に渡り乾燥し、次に計量する。結果はラテックス100g当たりの乾燥残留物の重量%で表す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】ペルオキシニ硫酸ナトリウムの4%水溶液

から成る開始剤の送入量を適当な値に調整して、重合を、窒素雰囲気下、45℃、pH3で実施する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】ペルオキシニ硫酸ナトリウムの4%水溶液から成る開始剤の送入量を制御して、重合を、窒素雰囲気下、45℃で実施する。乳濁液のpHは2.2である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 09 J 115/02

識別記号 庁内整理番号
J D N

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)